九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

水素からの電子を用いたC—H アリール化と過酸化水素の直接合成

當銘, 多聞

https://hdl.handle.net/2324/7157332

出版情報：九州大学, 2023, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：

KYUSHU UNIVERSITY

（様式２）

氏　　名　：當銘　多聞

論 文 名　：水素からの電子を用いた C—H アリール化と過酸化水素の直接合成

区　　分　：甲

論　文　内　容　の　要　旨

水素は古くから還元剤として、石油精製、アンモニア合成、過酸化水素合成、半導体・シリコン製造の雰囲気ガス、樹脂製造の添加剤など、産業界では用途が多岐にわたっている。さらに近年では、水素は低炭素社会の実現に向けた新しい資源として位置付けられ、供給面からも需要面からも水素に関連する様々な技術の開発が進められており、特に昨今ではエネルギー安全保障の観点からそれらの技術開発は世界的に加速している。例えば、供給面では、自然エネルギーを用いた水の電気分解による水素の合成が日々進歩している。将来は水素の供給コストの低下も目指されており、水素はクリーンでサステナブルな資源になることが期待される。需要面では、水素還元製鉄やボイラーの技術開発が行われ、燃料電池の導入拡大などと合わせて水素利用の拡大が推し進められている。こうした社会情勢の中で、水素を用いた新しい合成反応の開発は従来法の改善や新しい水素の利用法の提示につながる。自然界に目を向けると、[NiFe]ヒドロゲナーゼは水素を電子源として利用している。常温常圧、水中で水素からヒドリド(H^-)を介して電子を取り出し、その電子を様々な電子アクセプターに受け渡す。酸素に対して耐性を有する[NiFe]ヒドロゲナーゼは、水素からの電子を利用して酸素還元を行うこともできる。私はヒドロゲナーゼ酵素の機能を模倣することで、水素から各基質に電子を移動させて新しい反応を構築することができると考えた。本論文では、ヒドロゲナーゼ酵素をベースにした電子貯蔵触媒を軸に反応系を調整することで、第 2 章ではハロゲン化アリールの還元により進行するベンゼンの C—H アリール化を、第 3 章では酸素の還元により進行する過酸化水素の直接合成を議論する。以下に各章の概略を示す(図 1)。

第 2 章では、新規電子貯蔵触媒を設計・合成し、その触媒により水素の電子を利用してベンゼンの直接 C—H アリール化反応を行った。本章では、Rh を中心金属とする新規電子貯蔵触媒が水素の電子を用いてハロゲン化アリールを還元的に活性化することで、ベンゼンの直接 C—H アリール化反応に初めて成功した。さらに、本章の研究は水素の電子を利用した非対称ビアリールを合成する初めてのカップリング反応である。この触媒反応は水溶液中でかつ室温で進行し、触媒回転数(TON)は 24 時間で 0.7—2.0 であった。さらに中間体の単離およびそれを用いた当量反応を利用して反応機構を調べた。その結果、水素の電子を貯蔵した低原子価錯体が基質であるヨウ化アリールの炭素—ヨウ素結合を開裂し、酸化的付加による金属—炭素結合形成ならびに金属—炭素結合開裂によるラジカル移動を経由してアリールラジカルを生成していることが明らかになった。アリールラジカルは芳香族化合物と直接クロスカップリングすることで、ビアリールを生成する。ラジカルが移動する段階で水素は不活性であり、副反応を大幅に減少させる点も本反応の特長である。本研究の成功は水素の電子を用いるとラジカル開始剤や高エネルギー条件が不要であり、電子貯蔵触媒を用いた水素の電子による有機合成が穏和な条件で進行する可能性を示している。

第 3 章では、従来の電子貯蔵触媒より電子供与性が高い配位子を導入した Rh を中心金属とする新規電子貯蔵触媒を設計・合成し、その触媒により水素と酸素からの過酸化水素の直接合成を検討した。本章では、水素と酸素のみの混合ガスで爆発限界外(H_2/O_2= 95/5)、小規模な 1 つのフラスコ反応、高効率(TON= 910)の要件を満たす、初めての均一系触媒による水素と酸素からの過酸化水素の直接合成の構築に成功した。さらに当量反応を解析して反応機構を調べた。その結果、この Rh 触媒は、水素から電子を取り出し、その電子を使って酸素を還元し、系中のプロトンを取り出して過酸化水素を放出し、出発状態に戻すという反応機構で過酸化水素の均一系合成を進行させていることが分かった。触媒反応を行うと、触媒は H_2/O_2 (95/5, 1.9 MPa)雰囲気下、23 ℃で 12 時間の触媒回転数(TON)が 910 であった。以前の触媒でも水素の電子を取り出して貯蔵することはできたが、電子供与性が不十分であり、水素の電子を貯蔵した低原子価錯体が酸素をほとんど還元することができなかった。しかし、強い電子供与性を持つ *N*-ヘテロサイクリックカルベンを導入した三座配位子を用いることで、低原子価が酸素を還元できるようになり、高い TON の達成に繋がった。今回開発した過酸化水素合成はプロセスの単純さを考慮に入れれば、このラボスケールで過酸化水素を合成する有力な手段の一つである。

本論文では水素の電子を抽出する電子貯蔵触媒に着目して反応を最適化することで、ベンゼンの直接 C—H アリール化反応や水素と酸素からの高効率の過酸化水素の直接合成を達成した。今回開発した 2 つの反応は水素の電子を用いる合成反応の新しい触媒開発のひとつの方向を示した。本論文で得られた成果が水素の電子による様々な C–C 生成や小分子活性化反応の開発および改良に寄与することを期待する。

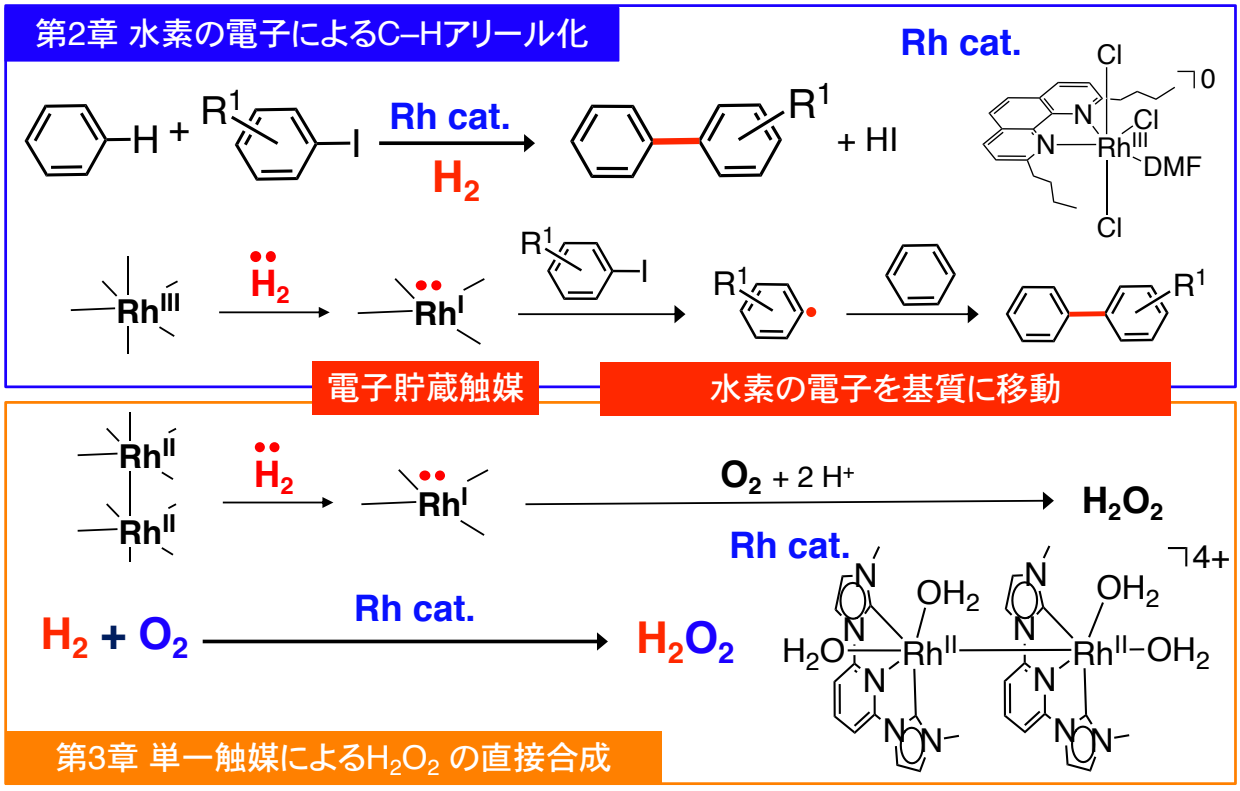

図 1. 本論文の概念図.